Über das Kalium-Xanthogenat als analytisches Fällungsmittel.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT

ZU

FREIBURG IM BREISGAU

VON

MAXIMILIAN SMOLLNY

AUS

RADOSCHAU

KREIS COSEL,

(Oberschlesien).

ACAD. LUDW. BAD. BIBL.

Druck von A. Bonz' Erben in Stuttgart

1908.

Prodekan:
Professor Dr. Osann.

Referent:
Professor Dr. Gattermann.

Meinen Eltern.

Einleitung.

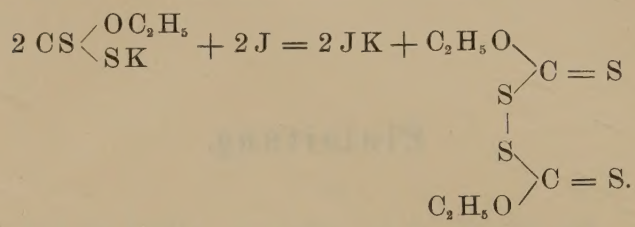
Die Xanthogenate haben in hohem Grade die Eigentümlichkeit, mit Metallsalzen unlösliche Niederschläge zu bilden. Dies gab die Veranlassung, das Äthylkalium-Xanthogenat auf seine Verwertbarkeit zu Metallbestimmungen zu untersuchen. Die große Zersetzlichkeit der Alkylverbindungen der Oxythiokohlensäure ließ davon abstehen, Xanthogenatniederschläge zu sammeln, entsprechend vorzubereiten und der gravimetrischen Bestimmung zuzuführen; das Bestreben richtete sich vielmehr darauf, mit einer bekannten, im Überschusse vorhandenen Menge Alkalixanthogenat die Metallfällung vorzunehmen und das unverbrauchte Xanthogenat zurückzubestimmen. Aus den so gewonnenen Daten war dann die niedergeschlagene Metallmenge zu berechnen.

Zu dieser Bestimmung bot sich — abgesehen von der mangels eines geeigneten Indikators wenig bequemen Greteschen[1] Methode — die exakte jodometrische Bestimmung, nach der die monoalkalicarbonathaltige Xanthogenatlösung direkt mit $^n/_{10}$ Jod titriert wird. Als titrimetrische Basis für sämtliche hier in Betracht kommenden Titerflüssigkeiten diente eine $^n/_{10}$ $K_2Cr_2O_7$-lösung, in der nach J. Wagner[2] 4,900 g Kal. bichr. purissim. im Liter gelöst waren; auf diese wurde die $^n/_{10}$ Thiosulfat- und auf letztere die $^n/_{10}$ J.-Lösung ein-

[1] Lieb. Annal. 190, 211.

[2] J. Wagner, Maßanalyt. Studien 1898, 73.

gestellt, die dann das Wertmaß für die Xanthogenatlösung bildete entsprechend der Gleichung:[1]



Letztere Gleichung stellt nur den einfachsten Ausdruck des Vorganges dar. Nach Rupp und Krauß[2] spielen sich bei dem Oxydationsvorgange, wie die reichliche Schwefelabscheidung zeigt, noch andere Prozesse ab, für die jedoch dasselbe stöchiometrische Verhältnis 1 Xanthogenat = 1 Jod gilt, so daß diese hier übergangen werden können.

Die Versuchsanordnung bei den unternommenen Bestimmungen bestand darin, daß zu der in einem Meßkölbchen vorgelegten, überschüssigen Kaliumxanthogenatlösung von genau bekanntem Jodwerte die gemessene Salzlösung von bekanntem Gehalte gebracht wurde. Das Ganze wurde dann auf ein entsprechendes Volum aufgefüllt, bezw. wo die Marke durch die dunkle Färbung des Niederschlages nur unsicher abgelesen werden konnte, oder wo das Gefäß nicht entsprechend genau kalibriert war, wurden alle Teilvolumina abgemessen. Je nach der Filtrierbarkeit des Niederschlags filtrierte man durch ein oder zwei trockene Filter, wobei die ersten Filtratteile weggegossen wurden, um Konzentrationsänderungen infolge von Adsorption[3] durch das Filterpapier zu umgehen; auch bei Fällungsversuchen ohne Niederschlagsbildung wurde filtriert. Die Filtration währte meist nur wenige

[1] Desains, Jahresber. über die Fortschritte d. Chem. 1847, 690.

[2] B. B. 35, 4157.

[3] Ostwald, Analyt. Chemie 1897 S. 21.

Sekunden oder Minuten; abnorme Filtration und Filtrationsdauer ist besonders angegeben. Die Titration folgte fast überall unmittelbar auf die Filtration. In einer abgemessenen Menge des Filtrates (in $^1/_5$, $^1/_4$ oder meist $^1/_2$ desselben d. h. in 20, 25 oder 50 ccm) wurde dann unter Zusatz von ca. 1 g reinem Natriumbicarbonat und von Stärkelösung[1] das unverbrauchte Xanthogenat mit $^n/_{10}$ Jodlösung zurückgemessen. Die Zeiten, nach denen titriert wurde, sind im besonderen Teile einzeln angegeben. Verschiedentlich wurde die Versuchsanordnung auch etwas modifiziert, wie im besonderen Teile zu ersehen sein wird.

Die einzelnen Niederschläge[2] wurden nicht einer besonderen Untersuchung unterworfen, da sie zum großen Teil schon charakterisiert sind; wo dies nicht der Fall ist, gestatten Titrationsergebnisse, Fällungserscheinungen und die Eigenschaften beider Reaktionskomponenten vielfach ziemlich sicheren Aufschluß in Bezug auf die Zusammensetzungsverhältnisse der Niederschläge.

Als wünschenswert erwies sich — infolge von veränderlichen Titrationswerten, die ein Säurezusatz bei quantitativ verlaufenden Xanthogenatfällungen ergab —, die Einwirkung von Säuren auf das Xanthogenat näher zu bestimmen.

Ähnlich wie Säuren verhielten sich auch verschiedene hydrolytisch gespaltene Salzlösungen und bewirkten Xanthogenatverluste, wobei keine oder nur langsame und geringe Fällung eintrat. Es lag daher nahe, bei den Fällungsversuchen gleichzeitig auch das Studium der Einwirkung von Wasserstoffionen auf Xanthogenat in diesem anderen Medium, den Salzlösungen, ins Auge zu fassen und in diesem Sinne messende Versuche auf eine ganze Reihe von Metallsalzlösungen auszudehnen.

[1] Ozonstärke.

[2] Vgl. Beilstein unter Äthyl-Xanthogensäure.

Experimenteller Teil.

Versuche über den Einfluß verdünnter Säuren auf Kaliumxanthogenat.

Vor den eigentlichen Fällungsversuchen sei zunächst über Versuche oben bezeichneter Art berichtet.

Schon die wäßrige Xanthogenatlösung ist wenig haltbar, indem sie nach Stunden merklich in die Komponenten und andere Zersetzungsprodukte[1] zerfällt. Das Kalium-Xanthogenat wurde nach der ursprünglichen Zeiseschen[2] Art dargestellt, worin auch die späteren Autoren Sacc[3], Hlasiwetz[4], Campbell[5], Rupp-Krauß[6] naturgemäß in allen wesentlichen Punkten gleich geblieben sind; es war in der Folgezeit nur auf die Reinheit der Einzelkomponenten größere Sorgfalt gelegt worden. Im vorliegenden Falle wurde der Schwefelkohlenstoff mit rauchender Salpetersäure ausgeschüttelt, gewaschen, wiederholt destilliert und die alkoholische Kaliumhydroxydlösung, um das für die Fällung schädliche Kaliumkarbonat zu vermeiden, un-

[1] Berzelius, J. 1824, 1836/7; Annal. d. Ch. 51, 345 (1844) und 190, 211 ff. (1878); Berl. Ber. 10, 1294b (1878); Krauß, Dissert. 1903 S. 35.

[2] Berzelius, J. 3, 83 (1824).

[3] Annal. d. Ch. 51, 345 (1844).

[4] Annal. d. Ch. 122, 87 (1862).

[5] Chem. Centralbl. 1895, I, 663 (Journ. Americ. Chem. Soc. 17, 125).

[6] Schiedt, Dissert. 1902 S. 53; Krauß, Dissert. 1903 S. 36.

mittelbar vor dem Gebrauch durch ein Asbestfilter filtriert. Auch wurde das Reaktionsgemisch, um alles Kaliumhydroxyd aufzubrauchen, mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff in einem geschlossenen Gefäß einige Zeit stark geschüttelt. Das gut abgesaugte und über Schwefelsäure getrocknete Präparat wurde dann meist als solches verwendet, für manche Fällungen aber aus alkoholischer Lösung durch Ätherzusatz umkristallisiert.

Die Zersetzungsgeschwindigkeit des Xanthogenats wächst außerordentlich an bei Gegenwart von Säuren. Schon wenige Tropfen einer ganz verdünnten Säure rufen in einer Xanthogenatlösung eine ziemlich starke Abscheidung von freier, leicht zersetzlicher Xanthogensäure hervor. Es ergaben sich daher bei Xanthogenatfällungsversuchen mit angesäuerten Salzlösungen neben nur wenigen annehmbaren meist ungenügende Resultate. Es wurden systematische Versuche angestellt, inwieweit Xanthogenat einem zerstörenden Einfluß von Säuren unterliegt, und zwar mit Essigsäure und Salzsäure bei zwei verschiedenen Konzentrationen und verschiedener Zeitdauer. Die Xanthogenatlösung war hierbei zirka $2^1/_2$ %ig und frisch, das Präparat war aus Kal. hydric. purissim. und nicht umkristallisiert. Die Rötung der zugesetzten Phenolphtaleïnlösung wurde vorher durch einige Tropfen von $^n/_{10}$-Essigsäure aufgehoben. Die nähere Versuchsanordnung ergibt sich aus der folgenden Tabelle.

Versuche:

je 50 ccm Xanthogenatlösung (ca. $2^1/_2$ %ig) + 40 ccm Wasser + 10 ccm Säure, deren Gehalt ca. 8 ccm $^n/_{10}$ bezw. n-Säure entsprach; alle Versuchsproben wurden filtriert.

1. Proben mit verdünnter Essigsäure und zwar:

   a) mit 8 ccm $^n/_{10}$-Essigsäure = 0,048 g Essigsäure; Gesamtlösung also ca. $^n/_{100}$ essigsauer.

Es wurde titriert:	Vorgel. Xt. hat einen Jodwert von:	Zerstörtes Xt. hat einen Jodwert von:	Zerstörtes Xt. beträgt in %:	Von der zugesetzten Säure ist verbraucht, schemat. berechn.:
nach ca. 10 Min.,	74,3 ccm $^n/_{10}$,	0,66 ccm $^n/_{10}$,	0,8 %,	0,00396 = 8,3 %;
„ „ 20 „	74,3 „ „	2,15 „ „	2,9 „	0,0129 = 27 %;
„ „ 1 Std.,	74,3 „ „	4,0 „ „	5,4 „	0,024 = 50 %;
„ „ 4 „	74,3 „ „	4,6 „ „	5,9 „	0,0276 = 57,7 %;

b) mit ca. je 8 ccm n-Essigsäure = 0,48 g Säure;
Gesamtlösung also ca. $^n/_{10}$ essigsauer.

Es wurde titriert:	Vorgel. Xt. hat einen Jodwert von:	Zerstörtes Xt. hat einen Jodwert von:	Zerstörtes Xt. beträgt in %:	Von der zugesetzten Säure ist verbraucht, schemat. berechn.:
nach ca. 5–6 Min.,	72,75 ccm $^n/_{10}$,	5,9 ccm $^n/_{10}$,	8,1 %,	0,0354 = 7,4 %;
„ „ 30 „	72,75 „ „	17,0 „ „	23,4 „	0,102 = 21,3 %;
„ „ 1 $^1/_2$ Std.,	72,75 „ „	25,4 „ „	34,9 „	0,1524 = 32 %;
„ „ 4 „	72,75 „ „	35,2 „ „	48,4 „	0,2112 = 44 %.

2. Proben mit verdünnter Salzsäure und zwar:

a) mit ca. je 8 ccm $^n/_{10}$-Salzsäure = 0,029 g HCl;
Gesamtlösung also ca. $^n/_{100}$ salzsauer.

Es wurde titriert:	Vorgel. Xt. hat einen Jodwert von:	Zerstörtes Xt. hat einen Jodwert von:	beträgt in %:	Von der zugesetzten Säure ist verbraucht, schemat. berechn.:
nach ca. 5 6 Min.,	72,85 ccm $^n/_{10}$,	3,9 ccm $^n/_{10}$,	5,3 %,	0,0142 = 50,2 %;
„ „ 30 „	72,85 „ „	4,9 „ „	6,8 „	0,0179 = 63,5 %;
„ „ 1½ Std.,	72,85 „ „	5,1 „ „	7,0 „	0,0186 = 66,1 %;
„ „ 4 „	72,85 „ „	5,4 „ „	7,5 „	0,0197 = 70,1 %;

b) mit ca. je 8 ccm n-Salzsäure = 0,29 g HCl; Gesamtlösung also ca. $^n/_{10}$ salzsauer.

Es wurde titriert:	Vorgel Xt. hat einen Jodwert von:	Zerstörtes Xt. hat einen Jodwert von:	beträgt in %:	Von der zugesetzten Säure ist verbraucht, schemat. berechn.:
nach ca. 5-6 Min.,	72,85 ccm $^n/_{10}$,	65,0 ccm $^n/_{10}$,	89,3 %,	0,237 = 84,3 %;
„ „ 30 „	75,85 „ „	70,4 „ „	96,7 „	0,2568 = 91,4 %
„ „ 1½ Std.,	72,85 „ „	70,6 „ „	96,9 „	0,2574 = 91,6 %.

Die Tabelle zeigt also, daß Kaliumxanthogenat gegen freie Säuren sehr empfindlich ist, und daß die Zerstörung desselben von der Dauer der Einwirkung abhängt; die annähernd äquivalenten Säuremengen der organisch- und der mineralsauren Lösung wirken hierbei mit verschiedener Reaktionsgeschwindigkeit, die Essig-

säure vermöge ihrer geringeren Dissoziation schwächer und langsamer, so daß bei sofort auftretender Xanthogenatfällung und bei raschem Arbeiten in ganz schwach essigsaurer Lösung erfolgreiche Resultate wie die von Krauß[1] erzielbar sind — zumal bei älteren Xanthogenatlösungen, wo ein geringer Säurezusatz schon zum Teil durch die gebildeten alkalihaltigen Zersetzungsprodukte abgestumpft wird. Die Xanthogenatfällungsversuche wurden daher, einige wenige — nicht mitgeteilte — negative Proben ausgenommen, gewöhnlich ohne Säurezusatz ausgeführt.

In den folgenden Abschnitten wird im einzelnen über das Verhalten von Kaliumxanthogenat zu Metallsalzlösungen berichtet. In der ersten Hälfte ist von Versuchen die Rede, die je nach der Eigenart der Salze keine oder unvollständige Fällungen ergeben und mehrfach die Einwirkung der Hydrolyse auf Xanthogenat zeigen. Wir sehen einerseits, daß Mischungen von Kaliumxanthogenatlösung mit nicht hydrolysierbaren Neutralsalzen der Alkalien, der Erdalkalien und anderer Metalle selbst nach stundenlangem Stehen keinen Rückgang des Xanthogenattiters erleiden, sowie anderseits, daß in Mischung mit hydrolytisch gespaltenen Salzen, mit Lösungen von Chrom-, Aluminium-, Berylliumsalzen und anderen, sehr bald starke Xanthogenatverluste auftreten, ohne daß zunächst immer Fällungen festzustellen wären. Solche stellen sich wohl allmählich überall ein, sind dann aber weniger als primäre Xanthogenatfällungen wie vielmehr als sekundär durch die Zersetzungsprodukte des Kaliumxanthogenats gebildete Niederschläge anzusehen. In der zweiten Hälfte der Arbeit werden Xanthogenatfällungsversuche angeführt, die quantitativ oder nahezu quantitativ verlaufen.

[1] Berl. Ber. 35,4157 ff. (1902); Dissert. Freiburg i. Br. 1903.

Versuche mit Alkalimetallen.

Sämtliche hierher gehörigen Xanthogenate sind leicht löslich; charakterisiert sind in der Literatur das Natrium-, Kalium- und Ammoniumxanthogenat[1]. Die ausgeführten Versuche haben nur die Bedeutung, zu zeigen, daß hier — im Gegensatz zu späteren Versuchen mit hydrolytisch gespaltenen Salzlösungen — sämtliches Xanthogenat selbst bei langem Stehen wegen mangelnder Hydrolyse zurückgewonnen wurde. Die normale Selbstzersetzung der Xanthogenatlösung ist als relativ gering zu vernachlässigen.

Als Analysenmaterial dienten:

a) eine Lithiumnitratlösung (Präparat Kahlbaum) — nur zu qualitativem Versuch;
b) mit Natrium- und Kaliumsalz keine Versuche;
c) eine Rubidiumsulfatlösung (Präparat Merck), die in 10 ccm Lösung 0,128 g Rb enthielt;
d) eine Cäsiumsulfatlösung (Präparat Merck), die in 10 ccm Lösung 0,147 g Cs hatte;

als Fällungsmittel diente eine ca. 3%ige Lösung von Kaliumxanthogenat, das aus Kal. hydric. purissim. hergestellt und nicht umkristallisiert war.

Versuche:

ad c) 40 ccm Xanthogenatlösung + 10 ccm Rubidiumsulfatlösung + 50 ccm Wasser; kein Niederschlag; nach 18 Stunden Filtration und Titration.

Jodwert des vorgelegten Xanthogenats = 76,8 ccm $^n/_{10}$-J.
„ „ unverbrauchten „ = 76,5 „ „

ad d) 40 ccm Xanthogenatlösung + 10 ccm Cäsiumsulfatlösung + 50 ccm Wasser; kein Niederschlag; nach 18 Stunden Filtration und Titration.

Jodwert des vorgelegten Xanthogenats = 76,8 ccm $^n/_{10}$-J.
„ „ unverbrauchten „ = 76,8 „ „

[1] Vgl. Beilstein unter Äthyl-Xanthogensäure; Berzelius J. 16 (1837); Annal. d. Ch. 122, 87.

Versuche mit Salzen von Magnesium und der Erdalkalien.

Die Versuchsergebnisse sind hier analoge wie bei den Alkalimetallen. Unter den angewandten Bedingungen ergaben sich keine Fällungen; es wurde angenähert alles Xanthogenat zurückgewonnen, da in Lösungen gearbeitet wurde, die weder primär noch sekundär Wasserstoffionen enthielten. Charakterisiert sind durch Zeise das Barium- und Calciumxanthogenat[1].

Als Analysenmaterial dienten lufttrockene Präparate von Merck; für die einzelnen Lösungen wurde, da die Fällungen ausblieben, nur der stöchiometrisch berechnete Wert angenommen. Es fanden Verwendung Lösungen von:

a) Magnesium nitric. pur., 10 ccm = 0,048 g Mg;
b) Calcium nitric. pur. sicc., 10 ccm = 0,1198 g Ca;
c) Strontium nitric. pur. exsicc., 10 ccm = 0,18 g Sr;
d) Bariumnitrat, $Ba(NO_3)_2$ + 2 aq pro analysi, 10 ccm = 0,159 g Ba;

als Fällungsmittel diente in allen Fällen eine ca. 3 1/2 %ige Lösung von Kaliumxanthogenat; dieses war aus Kal. hydric. purissim. hergestellt und nicht umkristallisiert.

Versuche:

ad a) 40 ccm Xanthogenatlösung + 50 ccm Magnesiumnitratlösung + 10 ccm Wasser, wobei nach ca. 5stündigem Stehen titriert wurde.

Jodwert des vorgelegten Xanthogenats = 87,53 ccm.
„ „ unverbrauchten „ = 87,60 „

ad b) je 40 ccm Xanthogenatlösung + 20 ccm Calciumnitratlösung + 40 ccm Wasser; nach ca. 5 Stunden wurde titriert.

[1] Berzelius J. 16, 304/5 (1837).

Jodwert der vorgelegten Xanthogenatlösung:
α) 87,53 ccm $^n/_{10}$-J; α_1) 87,53 ccm $^n/_{10}$-J;

Jodwert der unverbrauchten Xanthogenatlösung:
β) 87,44 ccm $^n/_{10}$-J; β_1) 87,4 ccm $^n/_{10}$-J.

ad c) je 40 ccm Xanthogenatlösung + 20 ccm Strontiumnitratlösung + 40 ccm Wasser. Nach ca. 4 Stunden wurde titriert.

Jodwert der vorgelegten Xanthogenatlösung:
α) 87,53 ccm $^n/_{10}$-J; α_1) 87,53 ccm $^n/_{10}$-J;

Jodwert der unverbrauchten Xanthogenatlösung:
β) 87,4 ccm $^n/_{10}$-J; β_1) 87,32 ccm $^n/_{10}$-J.

ad d) je 40 ccm Kaliumxanthogenatlösung + 20 ccm Bariumnitratlösung + 40 ccm Wasser; nach ca. 5 Stunden wurde titriert.

Jodwert der vorgelegten Xanthogenatlösung:
α) 87,52 ccm $^n/_{10}$-J; α_1) 87,52 ccm $^n/_{10}$-J;

Jodwert der unverbrauchten Xanthogenatlösung:
β) 87,60 ccm $^n/_{10}$-J; β_1) 87,44 ccm $^n/_{10}$-J.

Versuche mit Beryllium-, Aluminium- und Chromsalz.

Beryllium-, Aluminium- und Chromsalze zeigen eine erhebliche Hydrolyse, und dieser Faktor verleiht den Versuchsergebnissen sein Gepräge, besonders deutlich beim Chromsalz, wo bereits ein ziemlich erheblicher Xanthogenatverlust infolge Zersetzung durch hydrolytisch gebildete Wasserstoffionen eingetreten ist, ehe das in der Literatur beschriebene, blaue Chromxanthogenat[1] in ganz leichtem Anfluge auf dem Filter erscheint.

[1] Annal. d. Chem. 122, 87 ff.

Als Analysenmaterial dienten lufttrockene Präparate. Der Gehalt ihrer Lösungen wurde wegen der überall stark metallhaltigen Filtrate und der nur vergleichsweisen Bedeutung der Versuche nur stöchiometrisch ermittelt. Es wurden Lösungen verwendet von:

a) Berylliumsulfat, $BeSO_4 + 4$ aq (Merck), 10 ccm = ca. 0,01 g Be;
b) Aluminiumsulfat, Alum. sulf. purissim. cryst. (Merck), 10 ccm = ca. 0,061 g Al;
c) Chromnitrat (Kahlbaum), 10 ccm = 0,063 g Cr;

als Fällungsmittel diente überall nicht umkristallisiertes Kaliumxanthogenat in ca. 2 ½—3 %iger Lösung; bei den Versuchen mit Aluminumsalz wurde die Phenolphtaleïnrötung der Kaliumxanthogenatlösung durch einige Tropfen Essigsäure aufgehoben.

Versuche:

ad a) mit Berylliumsalz:

je 50 ccm Xanthogenatlösung von verschiedenem Gehalt (vergl. Angaben hinter der Tab.) + 20 ccm Berylliumsulfatlösung (= ca. 0,02 g Beryllium) + 30 ccm Wasser.

Es wurde titriert:	Jodwert d. (zerstört. + gebund). Xanthog.: bei Zusatz von 20 ccm $BeSO_4$-Lösung = ca. 0,02 g Be beträgt er:	er entspricht bei schemat. angen. Reaktionsverlauf ein. Metallgehalt in %:
1. nach ca. 10 Min.,	7,6 ccm $^n/_{10}$-J = 8,1 %,	17,3 % Be.
2. „ „ 20 „	13,1 „ „ = 13,9 „	29,8 „ „
3. „ „ 1 Std.,	19,7 „ „ = 20,9 „	44,8 „ „
4. „ „ 2 „	21,7 „ „ = 23 „	49,4 „ „
5. „ „ 4 „	23,2 „ „ = 24,5 „	52,8 „ „
6. „ „ 5 „	24,8 „ „ = 26,2 „	56,4 „ „
7. „ „ 7 „	25,3 „ „ = 26,8 „	57,5 „ „
8. „ „ 11 „	26,2 „ „ = 28 „	59,6 „ „
9. „ „ 27 „	31,4 „ „ = 33,6 „	71,4 „ „
10. „ „ 70 „	36,7 „ „ = 41 „	83,4 „ „
11. „ „ 90 „	38,3 „ „ = 43 „	87,1 „ „

Der Berechnung liegt eine schematisch angenommene Fällung von Berylliumxanthogenat $[CS(OC_2H_5)S]_2Be$ zugrunde, wobei 1 Be = 2 Xanthogenat = 2 Jod und 0,000455 g Be = 1 ccm $^n/_{10}$-J entspricht. Der Jodwert der vorgelegten 50 ccm Xanthogenatlösung entsprach bei Versuch 1—4 inkl.: 94,2 ccm $^n/_{10}$-J; bei 5—7 inkl.: 94,5 ccm $^n/_{10}$-J; bei 8 und 9: 93,5 ccm $^n/_{10}$-J; bei 10: 89,55 ccm $^n/_{10}$-J; bei 11: 89,2 ccm $^n/_{10}$-J. Die äußeren Merkmale betreffend die Niederschlagsbildung waren bei Versuch 1—6: Trübung; bei 7: erstes Sediment, gelbweiß; bei 8: Sediment; bei 9—11: Sediment bezw. Niederschlag, erheblich vermehrt. Die äußeren Merkmale betreffend das Filtrat waren: bei Versuch 1: trübes Filtrat; bei 2—11: relativ klare Filtrate. Die Filtrate waren bei Versuch 1—7: berylliumhaltig; bei 8—10: schwach berylliumhaltig; bei 11: berylliumfrei.

Bei bereits schon größerem Jodverbrauch ist, wie obige Mitteilung zeigt, kaum oder nur geringe Niederschlagsbildung vorhanden. Da der gewöhnliche Xanthogenatzersetzungsprozeß als nur relativ gering gar nicht in Betracht kommen kann, so bleibt nur die Wirkung der Hydrolyse für den Xanthogenatausfall anzunehmen. Der — nur später und nur in relativ geringer Menge gefallene — Niederschlag, offenbar eine sekundäre oder eine sekundäre und primäre Fällung darstellend, wurde nicht näher untersucht.

ad b) mit Aluminiumsalz:

je 50 ccm Xanthogenatlösung = 74,3 ccm $^n/_{10}$-J + 40 ccm Wasser + 10 ccm Aluminiumsulfatlösung = 0,06 g Al.

Es wurde titriert:	Jodwert des (zerstört. + gebund.) Xanthog.: bei Zusatz von 10 ccm Al-Lösung = 0,06 g Al beträgt er:	er entspricht bei schemat. angen. Reaktionsverlauf ein. Metallgehalt in %:
1. nach ca. 10 Min.,	2,1 ccm $^{n}/_{10}$-J = 2,8 %,	3,2 % Al.
2. „ „ 30 „	9,6 „ „ = 12,9 „	14,5 „ „
3. „ „ 1½ Std.,	33,4 „ „ = 44,9 „	53,3 „ „
4. „ „ 4 „	36,0 „ „ = 47,0 „	54,2 „ „
5. „ „ 8 „	45,4 „ „ = 61,0 „	68,3 „ „
6. „ „ 17 „	48,4 „ „ = 65,0 „	72,8 „ „

Der Berechnung liegt eine schematisch angenommene Fällung von Aluminiumxanthogenat $[CS(OC_2H_5)S^-]_3Al$ zugrunde, wobei 1 Al = 3 Xanthogenat = 3 Jod und 0,000903 g Al = 1 ccm $^{n}/_{10}$-J ist. Die äußeren Merkmale betreffend die Niederschlagsbildung: bei Versuch 1 und 2: Trübung; bei 3—6: Sediment bezw. Niederschlag. Das Filtrat war bei 1 und 2: getrübt, sauer; bei 3—6: alkalisch, klar. Filtrat bei Versuch 1 und 2: stark aluminiumhaltig; bei 3: aluminiumhaltig; bei 4—6: keine Aluminiumreaktionen mehr.

Das Fällungsbild ist ähnlich wie beim Beryllium; zu starker Aluminiumsalzzusatz hatte bei einigen Versuchen neben geringer Niederschlagsmenge Abscheidung von öligen, gelblichen Xanthogensäuretropfen und wasserklare Filtrate zur Folge.

ad c) mit Chromsalz:

je 50 ccm Xanthogenatlösung (= 81,70 ccm $^{n}/_{10}$-J) + 40 ccm Wasser + 10 ccm Chromnitratlösung = 0,063 g Cr.

Es wurde titriert:	Jodwert des (zerstört. + gebund.) Xanthog.: bei Zusatz von 10 ccm Cr-Lösung = 0,068 g Cr beträgt er:		er entspricht bei schemat. angen. Reaktionsverlauf ein. Metallgehalt in %:
1. nach ca. 10 Min.,	4,2 ccm $^n/_{10}$-J =	5,1 %	11,6 % Cr.
2. „ „ 30 „	10,1 „ „ =	12,3 „	27,8 „ „
3. „ „ 3 Std.,	22,6 „ „ =	27,6 „	62,2 „ „
4. „ „ 6 „	29,2 „ „ =	35,7 „	80,4 „ „
5. „ „ 40 „	32,3 „ „ =	59,5 „	89,0 „ „

Bei schematisch angenommener Fällung von Chromxanthogenat $[CS(OC_2H_5)S]_3Cr$ ist 1 Chrom = 3 Xanthogenat = 3 Jod und 0,001736 g Cr = 1 ccm $^n/_{10}$-J. Die äußeren Merkmale betreffend die Niederschlagsbildung und das Filtrat waren folgende: bei Versuch 1: kein Niederschlag; bei 2: blauer Anflug auf dem Filter; bei 3: etwas blauer Niederschlag; bei 4: mehr Niederschlag; bei 5: Niederschlag unten blau, oben grün. Die Filtrate waren bei Versuch 1—4 grün und chromhaltig; das Filtrat bei 5 war gelb.

Hier sei besonders der äußerlich sichtbare Verlauf der Nebenreaktion hervorgehoben, der Übergang vom blauen Chromxanthogenatniederschlag durch eine blaugrüne Zone zum grünen Chromhydroxyd.

Versuche mit Yttrium-, Lanthan-, Cero- und Manganosalz.

Niederschläge fallen nicht; die Hydrolyse ist nur sehr mäßig, so daß die Xanthogenatzerstörung viel geringer als beim Beryllium-, Aluminium- und Chromsalz, immerhin aber merklich größer als bei dem normalen

Zersetzungsprozeß ist. Sekundär setzen sich im Laufe einiger Stunden einige Flocken vermutlich von Hydroxyden ab.

Als Analysenmaterial dienten lufttrockene Präparate. Der Gehalt wurde aus gleichem Grunde wie bei den vorausgehenden Versuchen nur stöchiometrisch ermittelt. Es wurden Lösungen verwendet von:

a) Yttriumnitrat $Y_2(NO_3)_6 + 12\ H_2O$ Yttrium nitric. (Merck); 10 ccm = 0,0237 g Y;
b) Lanthannitrat $La_2(NO_3)_6 + 12\ H_2O$ Lanth. nitric. (Merck); 10 ccm = 0,0326 g La;
c) Ceriumnitrat $Ce(NO_3)_3$ (Kahlbaum); 10 ccm = 0,11 g Ce;
d) Mangansulfat $MnSO_4$ (Kahlbaum); 10 ccm = 0,11 g Mn;

als Fällungsmittel diente nicht umkristallisiertes Kaliumxanthogenat bei a, b, c in ca. 3 %iger, bei d in ca. 2 ½ %iger Lösung; bei a und b wurde die Phenolphtaleïnrötung durch einige Tropfen Essigsäure entfärbt.

Versuche:

ad a) mit Yttriumnitrat:

je 50 ccm Xanthogenatlösung = 72,00 ccm $^n/_{10}$-J + 30 ccm Wasser + 20 ccm Yttriumnitratlösung = 0,0473 g Y.

Es wurde titriert:	Jodwert des (zerstört. + gebund.) Xanthog.: bei Zusatz von 20 ccm Y-Lösung beträgt er:	er entspricht bei schemat. angen. Reaktionsverlauf ein. Metallgehalt in %:
1. nach ca. 10 Min.,	0,16 ccm $^n/_{10}$-J = 0,2 %,	1,0 % Y.
2. „ „ 30 „	0,4 „ „ = 0,5 „	2,5 „ „
3. „ „ 1½ Std.,	0,4 „ „ = 0,5 „	2,5 „ „
4. „ „ 4 „	1,9 „ „ = 2,6 „	11,9 „ „
5. „ „ 9 „	2,1 „ „ = 3,0 „	13,1 „ „
6. „ „ 30 „	2,4 „ „ = 3,3 „	15,0 „ „

Die schematisch angenommene $[CS(OC_2H_5)S]_3Y$-Fällung führt zum Ansatz: 1 Yttrium = 3 Xanthogenat = 3 Jod; 0,002966 g Y = 1 ccm $^n/_{10}$-J. Die äußeren Merkmale betreffend eine Niederschlagsbildung und das Filtrat waren folgende: Niederschlag fällt in Spuren, nimmt wenig zu, setzt sich in einigen Flocken ab und ist vermutlich sekundärer Natur. Die klaren Filtrate sind stark yttriumhaltig.

ad b) mit Lanthannitrat:

α) je 50 ccm Kaliumxanthogenatlösung = 69,77 ccm $^n/_{10}$-J + 30 ccm Wasser + 20 ccm Lanthannitratlösung = 0,065 g Lanthan.

Es wurde titriert:	Jodwert des (zerstört. + gebund.) Xanthog.: bei Zusatz von 20 ccm La-Lösung beträgt er:	er entspricht bei schemat. angen. Reaktionsverlauf ein. Metallgehalt in %:
1. nach ca. 10 Min.,	0,13 ccm $^n/_{10}$-J = 0,18 %,	0,9 % La;
2. „ „ 25 „	0,4 „ „ = 0,57 „	2,8 „ „
3. „ „ 1½ Std.,	1,6 „ „ = 2,3 „	11,4 „ „
4. „ „ 4 „	2,2 „ „ = 3,1 „	15,6 „ „
5. „ „ 8 „	2,4 „ „ = 3,4 „	17,1 „ „
6. „ „ 19 „	2,5 „ „ = 3,5 „	17,8 „ „

β) 20 ccm Kaliumxanthogenatlösung = 23,36 ccm $^n/_{10}$-J + 60 ccm Wasser + 10 ccm Lanthannitratlösung = 0,0325 g La.

7. nach ca. 24 Std.,	0,82 ccm $^n/_{10}$-J = 3,5 %,	11,7 % La.

Die schematisch angenommene $[CS(OC_2H_5)S^-]_3La$-Fällung führt zum Ansatz: 1 Lanthan = 3 Kaliumxanthogenat = 3 Jod; 0,00463 g Lanthan = 1 ccm $^n/_{10}$-J. Die äußeren Merkmale betreffend die Niederschlagsbildung und das Filtrat waren ebenso wie beim Yttrium.

ad c) mit Ceriumnitrat (^{III}Ce):

je 40 ccm Kaliumxanthogenatlösung = 94,36 ccm $^n/_{10}$-J + 40 ccm Ceriumnitratlösung = 0,44 g Cerium + 20 ccm Wasser.

Es wurde titriert:	Jodwert des (zerstört. + gebund.) Xanthog.: bei Zusatz von 40 ccm Ceriumlösung beträgt er:	er entspricht bei schemat. angen. Reaktionsverlauf ein. Metallgehalt in %:
1. nach ca. 4 3/4 Std.,	1,02 ccm $^n/_{10}$-J = 1,07 %,	1,08 % Ce.
2. „ „ 5 1/4 „	0,96 „ „ = 1,00 „	1,00 „ „

Eine schematisch angenommene $[CS(OC_2H_5)S^-]_3Ce$-Fällung führt zum Ansatz: 1 Cerium = 3 Kaliumxanthogenat = 3 Jod; 0,00466 g Ce = 1 ccm $^n/_{10}$-J. Die äußeren Merkmale betreffend die Niederschlagsbildung und das Filtrat sind ebenso wie beim Yttrium.

ad d) mit Manganosulfat:

je 50 ccm Kaliumxanthogenatlösung = 81,7 ccm $^n/_{10}$-J + 40 ccm Wasser + 10 ccm Manganosulfatlösung = 0,11 g Mangan.

Es wurde titriert:	Jodwert des (zerstört. + gebund.) Xanthog.: bei Zusatz von 10 ccm Mn-Lösung beträgt er:	er entspricht bei schemat. angen. Reaktionsverlauf ein. Metallgehalt in %:
1. nach ca. 6 Std.,	1,3 ccm $^n/_{10}$-J = 1,5 %,	3,3 % Mn.
2. „ „ 50 „	2,6 „ „ = 3,1 „	6,5 „ „

Die schematisch angenommene $[CS(OC_2H_5)S^-]_2Mn$-Fällung führt zum Ansatz: 1 Mangan = 2 Kaliumxanthogenat = 2 Jod; 0,00275 g Mangan = 1 ccm $^n/_{10}$-J. Niederschlag bei Versuch 1: in Spuren, weiß-bräunlich; bei 2: Sediment vermehrt. Die klaren Filtrate waren sehr stark manganhaltig.

Versuche mit Titan-, Zirconium-, Thorium- und Uransalz.

Die Lösungen aller vier Salze sind ziemlich stark hydrolytisch gespalten. Es fallen unbeständige Titan-, je nach den Konzentrationsverhältnissen wechselnde Thorium- und Zirconiumverbindungen und eine ziemlich wasserlösliche Uranxanthogenatverbindung.

Als Analysenmaterial dienten Lösungen von:

a) Titanchlorid $TiCl_4$ (Merck); 20 ccm = 0,051 g Titan (stöchiometrisch berechnet);

b) Zirconnitrat (Merck) von angeblich der Formel $3\,ZrO_2 \cdot 2\,N_2O_5$; 20 ccm = 0,096 Zr laut Bestimmung als ZrO_2;

c) Thoriumnitrat $Th(NO_3)_4$ (Kahlbaum); 20 ccm = 0,217 g Thorium laut Bestimmung als ThO_2;

d) Uranylnitrat $UO_2(NO_3)_2$ (Kahlbaum); 10 ccm = 0,1305 g Uran laut Bestimmung als U_3O_8;

als Fällungsmittel diente nicht umkristallisiertes Kaliumxanthogenat:

bei a) in ca. 2 1/2 %iger Lösung;

bei b) in ca. 2 1/4 und 2 3/4 %iger Lösung in zwei Versuchsanordnungen;

bei c) in ca. 3- und 4 %iger Lösung in zwei Versuchsanordnungen;

bei der zweiten Lösung von b und c wurde die Phenolphtaleïnrötung durch etwas Essigsäure aufgehoben;

bei d) in ca. 2 1/2- und 3 %iger Lösung.

Versuche:

ad a) mit frisch gelöstem Titanchlorid:

je 50 ccm Kaliumxanthogenatlösung = 73,85 ccm $^n/_{10}$-J + 30 ccm Wasser + 20 ccm Titanchloridlösung = ca. 0,051 g Ti; (Titanchloridlösung etwas weißlich getrübt von TiO_2-Ausscheidung).

Es wurde titriert:	Die angew. 20 ccm $TiCl_4$-Lösung verbrauchten bei schematisch angenommenem Reaktionsverlauf:	Nebenstehender Jodverbrauch entspricht einem Metallwert in %:
1. nach ca. 10 Min.,	39,7 ccm $^n/_{10}$-J,	93,6 % Ti.
2. „ „ 30 „	41,1 „ „	96,9 „ „
3. „ „ 1½ Std.,	41 2 „ „	97,1 „ „

Der vorstehenden Berechnung liegt eine schematisch angenommene $[CS(OC_2H_5)S^-]_4Ti$-Fällung zugrunde mit dem Ansatz: 1 Titan = 48,1 g = 4 Kaliumxanthogenat = 4 Jod; 0,0012025 g Ti = 1 ccm $^n/_{10}$-J.

Es fällt sofort ein gelber Niederschlag, der im Laufe von einer Stunde, namentlich beim Filtrieren und Waschen weiß wird. Es ist wahrscheinlich, daß intermediär Titanxanthogenat sich bildet und sich wie alle Titansalze je nach den Konzentrationsverhältnissen durch Wasser spaltet. Die relativ klaren Filtrate zeigten keine Titanreaktion.

ad b) mit Zirconiumnitrat:

α) je 50 ccm Kaliumxanthogenatlösung = 88,50 ccm $^n/_{10}$-J + 30 ccm Wasser + 20 ccm Zirconnitratlösung = 0,096 g Zr. Ein schematisch nach der Formel $3\,ZrO_2 \cdot 2\,N_2O_5$ angenommener Ansatz ergibt 3 Zr = 3 × 90,6 g Zr = 4 Kaliumxanthogenat = 4 Jod; 0,006795 g Zr = 1 ccm $^n/_{10}$-J.

Es wurde titriert:	Die angew. 20 ccm Zr-Nitratlösung = 0,096 g Zr verbr.:	Nebenst. Jodwert entspricht einem Metallwert in %:
1. nach ca. 30 Min.,	8,9 ccm $^n/_{10}$-J,	64,8 % Zr;
2. „ „ 1 Std.,	9,0 „ „	65,5 „ „

β) 50 ccm Kaliumxanthogenatlösung (die Phenolphtaleïnrötung wurde durch einige Tropfen Essigsäure aufgehoben) = 70,60 ccm $^n/_{10}$-J + 40 ccm Wasser + 10 ccm Zirconnitratlösung = 0,047 g Zr.

Es wurde titriert:	Die angew. 10 ccm Zr-Nitratlösung = 0,047 g Zr verbr.:	Nebensteh. Jodverbrauch entspricht einem Metallwert in %:
3. nach ca. 10 Min.,	3,4 ccm $^n/_{10}$-J,	49,5 % Zr.

Die Fällungen schwanken je nach der Konzentration; den Jodwerten zufolge ist der Niederschlag kein einheitliches Xanthogenat. Der flockige, weißliche Niederschlag setzt sich rasch ab. Die ziemlich klaren Filtrate sind zirconiumfrei.

ad c) mit Thoriumnitrat:

α) je 50 ccm Kaliumxanthogenatlösung (= 88,50 ccm $^n/_{10}$-J) + 10 ccm Wasser + 10 ccm Thoriumnitratlösung (= 0,1085 g Th). Die schematische Annahme einer $[CS(OC_2H_5)S^-]_4$Th-Fällung ergibt 1 Thorium = 232,5 g = 4 Kaliumxanthogenat = 4 Jod; 0,00581 g Th = 1 ccm $^n/_{10}$-J.

Es wurde titriert:	Die angew. 10 ccm Th-Lösung = 0,1085 g Th verbrauchten:	Nebensteh. Jodverbrauch entspricht einem Metallgehalt in %:
1. nach ca. 30 Min.,	12,1 ccm $^n/_{10}$-J,	64,8 % Th;
2. „ „ 60 „	12,2 „ „	65,3 „ „

β) je 40 ccm Kaliumxanthogenatlösung (= 94,36 ccm $^n/_{10}$-J) + 20 ccm Thoriumnitratlösung (= 0,217 g Th) + 40 ccm Wasser.

Es wurde titriert:	Die angew. 20 ccm Th-Lösung = 0,217 g Th verbrauchten:	Nebensteh. Jodverbrauch entspricht einem Metallgehalt in %:
3. nach ca. 2¼ Std.,	28,4 ccm $^n/_{10}$-J,	76 % Th.

Das Fällungsbild ist ähnlich wie beim Zirconiumsalz, die Niederschläge sind weißlich, gallertartig, die Filtrate ziemlich klar und ohne Thoriumreaktion.

ad d) mit Uranylnitrat:

α) je 50 ccm Kaliumxanthogenatlösung (= 83,65 ccm $^n/_{10}$-J) + 40 ccm Wasser + 10 ccm Uranylnitratlösung (= 0,1365 g U). Eine schematisch angenommene $[CS(OC_2H_5)S]_3 - \overset{VI}{U}(OH)_3$-Fällung ergibt 1 U = 3 Kaliumxanthogenat = 3 Jod; und 0,00795 g U = 1 ccm $^n/_{10}$-J; bei der Annahme einer $[CS(OC_2H_5)S]_2 = U(OH)_4$ bezw. $= UO_2$-Fällung — dann ist 1 Uran = 2 Xanthogenat = 2 Jod, und 0,0 119 259 g Uran = 1 ccm $^n/_{10}$-J — werden die Jodwerte zu hoch, wobei der Niederschlag noch ziemlich löslich ist.

Es wurde titriert:	Die angew. 10 ccm $UO_2(NO_3)_2$-Lösung = 0,1365 g U verbrauchten:	Nebensteh. Jodverbrauch entspricht nachstehenden Metallwerten auf Grund von UO_2Xt_2:	$U(OH)_3Xt_3$:
1. nach ca. 10 Min.,	13,3 ccm $^n/_{10}$-J,	116,2 % U,	77,5 % U;
2. „ „ 30 „	12,8 „ „	111,8 „ „	74,5 „ „
3. „ „ 1½ Std.,	12,6 „ „	110,1 „ „	73,4 „ „
4. „ „ 42 „	11,1 „ „	97,0 „ „	64,6 „ „

β) je 50 ccm Kaliumxanthogenatlösung (= 92,92 ccm $^n/_{10}$-J) + 30 ccm Wasser + 20 ccm Uranylnitratlösung (= 0,273 g U).

Es wurde titriert:	Die angew. 20 ccm $UO_2(NO_3)_2$-Lösung verbrauchten:	Nebensteh. Jodverbrauch entspricht nachstehenden Metallwerten auf Grund von UO_2Xt_2:	$U(OH)_3Xt_3$:
5. nach ca. 10 Min.,	29,1 ccm ^{n}/-J,	127,1 % U,	84,7 % U.
6. „ „ 1 Std.,	28,9 „ „	126,2 „ „	84,1 „ „
7. „ „ 8 „	24,2 „ „	105,7 „ „	70,4 „ „

Die Niederschläge fallen nach einigen Sekunden, setzen sich rasch ab und sind zunächst rot bei Versuch 1—3 inkl. und 5—6 inkl.; nach stundenlangem Stehen ist die rote Farbe allmählich teilweise gelb geworden bei Versuch 4 und etwas rascher bei öfterem Umschütteln bei Versuch 7.

Die Filtrate waren sämtlich klar, bei Versuch 1—3 und 5—6 gelbrot und uranhaltig; es fiel hier in Stunden noch gelber Niederschlag; Filtrat bei 4 und 7 war xanthogenatgelb, bei 4 kaum, bei 7 schwach uranhaltig; es fiel bei 7 noch etwas gelber Niederschlag, der allem Anschein als durch hydrolytische Spaltung — wie diese für andere Uranylsalze[1] z. B. das Oxalat nachgewiesen ist — gebildetes gelbes Uranhydroxyd bezw. Uranat U_3O_8 anzusehen ist.

Versuche mit Auri- und Stannisalz.

Als Analysenmaterial diente:

a) eine Lösung von Goldchloridchlornatrium $AuCl_3 \cdot 3\,NaCl$; 50 ccm = 0,08 g Au, titrimetrisch nach dem Überschußverfahren durch Reduktion mit $^n/_{10}As_2O_3$-Lösung nach Rupp-Spieß[2] bestimmt;

b) eine Lösung von Stannichlorid; 10 ccm = 0,2253 g Sn laut Bestimmung als SnO_2;

als Fällungsmittel diente nicht umkristallisiertes Kaliumxanthogenat:

bei a) in ca. 3%iger Lösung;
„ b) in ca. 2 1/2 %iger Lösung.

[1] Ostwald, Grundlinien d. anorg. Ch. 1900, S. 741 Dittrich, Z. f. physik. Ch., 29, 449.

[2] Dissert. 1902, S. 18. Freiburg i. B. und Rupp, Jodometrische Studien 1903, S. 47 ff.

Versuche:

ad a) mit Aurisalz:

je 50 ccm Kaliumxanthogenatlösung (= 78,00 ccm $^{n}/_{10}$-J) + 50 ccm Goldlösung (= 0,08019 g Au).

Beim Zusatz der Goldchloridchlornatriumlösung entsteht eine braunrote Suspension, die bald gelb wird und sich nur ganz langsam absetzt; es wäre hier eine Analogie mit der Kupferxanthogenatfällung anzunehmen. Cuprixanthogenat[1] geht nämlich unter Dioxysulfokarbonatbildung in Cuproxanthogenat über; 1 Kupfer = 2 Kaliumxanthogenat.

Unter der analogen Annahme, daß intermediär Aurixanthogenat entsteht und dieses unter Dioxysulfokarbonatbildung in Auroxanthogenat übergeht, verläuft die Reaktion annähernd quantitativ.

Der gewaschene Goldniederschlag gibt beim Erhitzen auf dem Glasstabe Goldsplitter. Die Filtrate enthielten bei wiederholter Filtration durch Doppelfilter nur Spuren von Gold. Da die Versuche nur mit relativ geringer Materialmenge ausgeführt wurden, fand keine genauere Untersuchung statt. Unter Voraussetzung der Umsetzungsgleichung:

$$
\begin{aligned}
AuCl_3 + 3\,CS(OC_2H_5)SK = 3\,KCl + {} & C_2H_5O{-}CS{-}S \\
& \qquad\qquad\;\; | \\
& C_2H_5O{-}CS{-}S \\
+\; CS(OC_2H_5)S{-}\overset{I}{Au} &
\end{aligned}
$$

ergibt sich 1 Gold = 3 Kaliumxanthogenat = 3 Jod; 0,00657 g Au = 1 ccm $^{n}/_{10}$-J.

Es wurde titriert:	Die angew. Au-Lösung, 50 ccm = 0,08 g Au, verbrauchte:	Nebensteh. Jodverbrauch entspricht einem Metallgehalt in %:
1. nach ca. 10 Min.,	11,92 ccm $^{n}/_{10}$-J,	97,7 % Au.
2. „ „ 30 „	11,68 „ „	95,7 „ „
3. „ „ 60 „	11,95 „ „	98,3 „ „

[1] Berl. Ber 35, 2184 ff.

Bei Versuch 1 und 2 Suspension; bei 3 schwache Suspension und etwas ziemlich gut abgesetzter Niederschlag.

ad b) mit Stannisalz:

je 50 ccm Kaliumxanthogenatlösung (= 73,20 ccm $^n/_{10}$-J) + 45 ccm Wasser + 5 ccm Stannichloridlösung (= 0,1126 g Sn).

Die Fällungen, vom Xanthogenatzersetzungsgeruch begleitet, stimmen annähernd auf $[CS(OC_2H_5)S^-]_4Sn$; indes hat Hlasiwetz[1] nachgewiesen, daß aus Stannichlorid mit Kaliumxanthogenat in schwefelkohlenstoffhaltiger Lösung unter Reduktion nur $[CS(OC_2H_5)S^-]_2Sn^{II}$ entsteht; es ist also naheliegend, auch hier einen Reduktionsprozeß unter Dioxysulfokarbonatbildung anzunehmen, wie er beim Cuprixanthogenat feststeht und auch beim Aurixanthogenat aus Analogiegründen angenommen wurde.

Unter Voraussetzung einer schematischen Umsetzungsgleichung:

$$4\,CS(OC_2H_5)SK + SnCl_4 =$$

$$4\,KCl + \begin{matrix} C_2H_5O{-}CS{-}S \\ | \\ C_2H_5O{-}CS{-}S \end{matrix} + [CS^-(OC_2H_5)S^-]_2Sn^{II}$$

ergibt sich 1 Zinn = 4 Xanthogenat = 4 Jod; 0,002 975 g Sn = 1 ccm $^n/_{10}$-J.

Es wurde titriert:	Die angew. 5 ccm Sn^{IV}-Lösung = 0,1126 g Sn verbrauchten:	Nebensteh. Jodverbrauch entspricht einem Metallgehalt in %:
1. sofort,	35,26 ccm $^n/_{10}$-J,	93,1 % Sn.
2. nach ca. 50 Min.,	36,10 „ „	95,4 „ „

Der Niederschlag, gelbweiß, war nach ca. 2—3 Min. abgesetzt; die ziemlich klaren Filtrate ergaben keine Zinnreaktion.

[1] Annal. d. Chemie 122, 87; vgl. auch Berzelius J. 1824.

Anhangsweise sei hier auch erwähnt, daß Antimonpentachlorid mit Kaliumxanthogenat (in Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel) nach Hlasiwetz[1] nur $[CS(OC_2H_5)S^-]_3\overset{III}{Sb}$ ergibt, indem hier ebenfalls eine Reduktion stattfindet.

Versuche mit Silbersalz.

Silberxanthogenat hat Zeise[2] zuerst charakterisiert und später Liebig[3] analysiert.

Als Analysenmaterial diente eine Silbernitratlösung; 10 ccm = 0,1414 g Ag;

als Fällungsmittel diente umkristallisiertes Kaliumxanthogenat in ca. 4%iger Lösung.

Versuche:

je 40 ccm Kaliumxanthogenatlösung (= 97,90 ccm $^n/_{10}$-J) + 10 ccm Silbernitratlösung (= 0,1414 g Ag) + 50 ccm Wasser.

Unter Voraussetzung der Umsetzungsgleichung:
$CS(OC_2H_5)SK + NO_3Ag = KNO_3 + CS(OC_2H_5)S{-}Ag$
ist 1 Silber = 1 Kaliumxanthogenat = 1 Jod; 0,0108 g Ag = 1 ccm $^n/_{10}$-J.

Es wurde titriert:	Die angew. 10 ccm $AgNO_3$-Lösung verbrauchten:	Nebenstehend. Jodverbrauch entspricht einem Metallgehalt in %:
1. sofort,	13,08 ccm $^n/_{10}$-J,	99,9 % Ag.
2. „	13,10 „ „	100,05 „ „

Der Niederschlag, sofort fallend, gelbflockig, setzt sich rasch ab; das Filtrat ist klar und silberfrei. Mit nicht umkrystallisiertem Kaliumxanthogenat — diese

[1] Annal. d. Chem. 122, 87.
[2] Berzelius J. 1824.
[3] Annal. d. Chem. 19, 263.

Versuche sind übergangen — ergaben die frischen Kaliumxanthogenatlösungen Unterwerte von 1—2 %, die älteren von ca. 2—4 %. Da Silbernitratlösung keine Hydrolyse zeigt, fiel vermutlich infolge Anwesenheit von einer Spur Alkali auch etwas Silberoxyd, worauf die unmittelbare Dunkelung des Niederschlages hindeutete.

Versuche mit Zinksalz.

Das Zinkxanthogenat ist zuerst von Zeise[1] dargestellt und von ihm und später noch von Phipson[2] näher charakterisiert worden.

Als Analysenmaterial diente eine Zinknitratlösung (Kahlbaum); 10 ccm = 0,1149 g Zn laut Bestimmung als ZnO;

als Fällungsmittel diente nicht umkristallisiertes Kaliumxanthogenat in ca. 3 %iger Lösung.

Versuche:

je 50 ccm Kaliumxanthogenatlösung (= 104,2 ccm $^n/_{10}$-J) + 40 ccm Wasser + 10 ccm Zinknitratlösung (=0,1149 g Zn). Die Reaktionsgleichung: $2\,CS(OC_2H_5)SK + (NO_3)_2Zn = 2\,KNO_3 + [CS(OC_2H_5)S]_2Zn$ ergibt 1 Zink = 2 Kaliumxanthogenat = 2 Jod; 0,00327 g Zn = 1 ccm $^n/_{10}$-J.

Es wurde titriert:	Die angew. 10 ccm Zn-Lösung = 0,1149 g Zn verbrauchten:	Nebensteh. Jodverbrauch entspricht einem Metallwert in %:
1. nach ca. 20 Min.,	30,2 ccm $^n/_{10}$-J,	86 % Zn.
2. „ „ 30 „	29,9 „ „	85,2 „ „

Der Niederschlag ist weiß, körnig; das Filtrat klar, gut filtrierbar und ziemlich stark zinkhaltig.

[1] Berzelius J. 1824.

[2] Jahresb. d. Fortschr. d. Ch. 1877, 675.

Versuche mit Cadmiumsalz.

Als Analysenmaterial diente eine Cadmiumsulfatlösung; 10 ccm = 0,197 g Cd (laut Bestimmung als $CdSO_4$);

als Fällungsmittel diente nicht umkristallisiertes $CdSO_4$ in ca. 3%iger Lösung.

Versuche:

je 50 ccm Kaliumxanthogenatlösung (= 94,65 bezw. 85,20 ccm $^n/_{10}$-J bei Versuch 1 bezw. 2) + 40 ccm Wasser + 10 ccm Cadmiumsulfatlösung (= 0,197 g Cd). Unter Voraussetzung der Umsetzungsgleichung: $2\,CS(OC_2H_5)SK + SO_4Cd = K_2SO_4 + [CS(OC_2H_5)S]_2Cd$ ergibt sich 1 Cadmium = 2 Kaliumxanthogenat = 2 Jod; 0,00562 g Cd = 1 ccm $^n/_{10}$-J.

Es wurde titriert:	Die angew. 10 ccm Cd-Lösung = 0,197 g Cd verbrauchten:	Nebensteh. Jodverbrauch entspricht einem Metallwert in %:
1. sofort,	34,73 ccm $^n/_{10}$-J,	98,9 % Cd.
2. nach ca. 50 Min.,	34,90 „ „	99,5 „ „

Der Niederschlag ist weiß, setzt sich rasch ab und ist gut filtrierbar; die Filtrate sind cadmiumfrei.

Versuche mit Mercurisalz.

Quecksilberxanthogenat ist von Zeise[1] und Hlasiwetz[2] charakterisiert.

Als Analysenmaterial diente eine Mercurichloridlösung (Präparat pro analysi, Merck); 10 ccm = 0,2105 g Hg;

[1] Berzelius J. 1824.
[2] Annal. d. Ch. 122, 87 ff.

als Fällungsmittel diente nicht umkristallisiertes Kaliumxanthogenat in ca. 3%iger Lösung.

Versuche:

je 50 ccm Kaliumxanthogenatlösung (= 87,92 ccm $^{n}/_{10}$-J) + 40 ccm Wasser + 10 ccm Mercurichloridlösung (= 0,2105 g Hg).

Aus der Umsetzungsgleichung: $2\,CS(OC_2H_5)SK + HgCl_2 = 2\,KCl + [CS(OC_2H_5)S]_2Hg$ folgt 1 Quecksilber = 2 Kaliumxanthogenat = 2 Jod; 0,01 g Hg = 1 ccm $^{n}/_{10}$-J.

Es wurde titriert:	Die angew. 10 ccm $HgCl_2$-Lösung = 0,2105 g Hg verbrauchten:	Nebensteh. Jodverbrauch entspricht einem Metallgehalt in %:
1. nach ca. 10 Min.,	20,84 ccm $^{n}/_{10}$-J,	98,8 % Hg.
2. „ „ 15 „	20,92 „ „	99,3 „ „

Der weiße, rasch sich absetzende Niederschlag ist gut filtrierbar; das klare Filtrat ist quecksilberfrei.

Versuche mit Thallonitrat.

Als Analysenmaterial diente eine Lösung von Thallonitrat (Präparat Merck); 10 ccm = 0,1562 g Tl laut titrimetrischer Bestimmung mit K_2CrO_4[1];

als Fällungsmittel diente nicht umkristallisiertes Kaliumxanthogenat in ca. 3%iger Lösung.

Versuche:

je 40 ccm Kaliumxanthogenatlösung (= 70,10 bezw. 73,56 ccm $^{n}/_{10}$-J bei Versuch 1 bezw. 2) + 10 ccm Thalliumnitratlösung (= 0,1562 g Tl) + 50 ccm Wasser. Unter Voraussetzung der Umsetzungsgleichung: $CS(OC_2H_5)SK + NO_3Tl = KNO_3 + CS(OC_2H_5)S{-}Tl$ ist 1 Thallium = 1 Kaliumxanthogenat = 1 Jod; 0,0204 g Tl = 1 ccm $^{n}/_{10}$-J.

[1] Zimmer, Dissert. Freiburg i. B. 1902 S. 10 ff. und Rupp, Jodometr. Studien 1903 S. 18 ff.

Es wurde titriert:	Die angew. 10 ccm $TlNO_3$-Lösung = 0,0204 g Tl verbrauchten:	Nebensteh. Jodverbrauch entspricht einem Metallwert in %:
1. sofort,	7,50 ccm $^n/_{10}$-J,	98,0 % Tl.
2. „	7,48 „ „	97,9 „ „

Der Niederschlag ist weißgelb, flockig; das Filtrat zeigte Opalescenz und enthielt in Spuren Thallium.

Versuche mit Bleisalz.

Das Bleixanthogenat wurde von Zeise[1] zuerst dargestellt; seine Analyse, später von Couerbe[2] bestritten, ist von Liebig[3] wieder bestätigt worden.

Als Analysenmaterial diente eine Lösung von Plumb. nitric. pur. (Merck); 10 ccm = 0,305 059 g Pb laut titrimetrischer Bestimmung mit K_2CrO_4[4];

als Fällungsmittel diente nicht umkristallisiertes Kaliumxanthogenat in ca. 4%iger Lösung.

Versuche:

1) ca. $^1/_2$ g Natriumacetat + 40 ccm Kaliumxanthogenatlösung (= 100,18 ccm $^n/_{10}$-J) + 10 ccm Bleinitratlösung auf 100 ccm aufgefüllt.
2) 40 ccm Kaliumxanthogenatlösung (= 89,24 ccm $^n/_{10}$-J) + 25 ccm Wasser + etwas Na-acetat + 10 ccm Bleinitratlösung + 25 ccm Wasser.

Unter Voraussetzung der Umsetzungsgleichung:

$$2\,CS(OC_2H_5)SK + (NO_3)_2Pb = 2\,KNO_3 + [CS(OC_2H_5)S]_2Pb$$

ist 1 Blei = 2 Kaliumxanthogenat = 2 Jod; 0,010 345 g Pb = 1 ccm $^n/_{10}$-J.

[1] Berzelius J. 1824; 1837.
[2] Annales de chimie et de physique 61, 225 (1836).
[3] Annal. d. Ch. 19, 260 (1836).
[4] Schaumann, Dissert. Freiburg i. B. 1901 S. 38 Methode unter 1).

Es wurde titriert:	Die angew. 10 ccm $Pb(NO_3)_2$-Lösung = 0,305059 g Pb verbrauchten:	Nebensteh. Jodverbrauch entspricht einem Metallwert in %:
1. sofort,	29,06 ccm $^n/_{10}$-J,	98,5 % Pb.
2. „	29,40 „ „	99,6 „ „

Die Niederschläge sind weiß und setzen sich rasch ab; die Filtrate sind klar und bleifrei.

Versuche mit Ferrisalz.

Eisenxanthogenat ist von Hlasiwetz[1] näher charakterisiert.

Als Analysenmaterial diente eine Lösung von Eisenammoniakalaun; 10 ccm = 0,11855 g Fe laut titrimetrischer Bestimmung mit Jodkaliumüberschuß in schwach schwefelsaurer Lösung;

als Fällungsmittel diente nicht umkristallisiertes Kaliumxanthogenat in nahezu 4 %iger Lösung.

Versuche:

je 40 ccm Kaliumxanthogenatlösung (= 94,34 bzw. 96,24 ccm $^n/_{10}$-J bei Versuch 1 bzw. 2) + 10 ccm Ferrisalzlösung (= 0,11855 g Fe) + Wasser auf 100 aufgefüllt.

Unter Voraussetzung der Umsetzungsgleichung:

$$\overset{III}{Fe}NH_4(SO_4)_2 + 3\,CS(OC_2H_5)SK =$$
$$KNH_4SO_4 + K_2SO_4 + [CS(OC_2H_5)S]_3\overset{III}{Fe}$$

ist 1 Eisen = 3 Kaliumxanthogenat = 3 Jod; 0,001867 g Fe = 1 ccm $^n/_{10}$-J.

---

[1] Annal. d. Chem. 122, 87 ff.

Es wurde titriert:	Die angew. 10 ccm Ferri-Lösung = 0,11855 g Fe entsprachen:	Nebensteh. Jodverbrauch entspricht einem Metallgehalt in %:
1. sofort,	62,74 ccm $^n/_{10}$-J,	98,7 % Fe.
2. „	63,28 „ „	99,6 „ „

Der Niederschlag fällt sofort teils braunschwarz pulvrig, teils in Kristallen. Die anfänglich etwas trüben Filtrate gehen später klar durchs Filter und enthalten noch Spuren von Eisen.

Ältere Kaliumxanthogenatlösungen, anfänglich verwendet, gaben 4—5% zu niedrige Werte.

Versuche mit Nickelsalz.

Nickelxanthogenat ist von Hlasiwetz[1] näher charakterisiert; außerdem findet es später[2] nochmals Erwähnung in der Literatur.

Als Analysenmaterial diente eine Nickelsulfatlösung (Kahlbaum); 10 ccm = 0,079854 g Ni laut Bestimmung als $NiSO_4$;

als Fällungsmittel diente nicht umkristallisiertes Kaliumxanthogenat in ca. 3%iger Lösung.

Versuche:

1) 40 ccm Kaliumxanthogenatlösung (= 85,00 ccm $^n/_{10}$-J) + Wasser + 10 ccm Nickelsulfatlösung auf 100.

2) 40 ccm Kaliumxanthogenatlösung (= 81,2 ccm $^n/_{10}$-J) + 25 ccm Wasser + 10 ccm Nickelsulfatlösung + 25 ccm Wasser.

3) 40 ccm Kaliumxanthogenatlösung (= 76,64 ccm $^n/_{10}$-J) + 5 ccm Guhr + 10 ccm Nickelsulfatlösung + 2×25 ccm Wasser.

[1] Annal. d. Ch. 122, 87 ff.; Jahresb. d. Fortschr. d. Ch. 1877, 675 (Compt. rend. 84, 1459).

[2] Chem. Zentralbl. 1895 II, 663; 1900 II, 147.

Unter Voraussetzung der Umsetzungsgleichung:
$2\,CS(OC_2H_5)SK + SO_4Ni = K_2SO_4 + [CS(OC_2H_5)S]_2Ni$
ist 1 Nickel = 2 Kaliumxanthogenat = 2 Jod;
0,002935 g Ni = 1 ccm $^n/_{10}$-J.

Es wurde titriert:	Die angew. 10 ccm $NiSO_4$-Lösung = 0,079854 g Ni entsprachen:	Nebensteh. Jodverbrauch entspricht einem Metallwert in %:
1. sofort,	26,80 ccm $^n/_{10}$-J,	98,5 % Ni.
2. „	27,00 „ „	99,2 „ „
3. „	27,04 „ „	99,3 „ „

Der Niederschlag ist braun, voluminös, auf der Flüssigkeit schwimmend. Da die Auffüllung zur Marke infolge des an der Gefäßwandung adhärierenden Niederschlags das Ablesen unsicher macht und zu niedrige Werte gibt, sind die einzelnen Zusätze notwendig abzumessen. Nach einmaliger Filtration enthalten die Filtrate noch eine deutlich bräunliche Suspension von Nickelxanthogenat, die durch mehrmaliges Filtrieren, bezw. durch etwas wäßrige Kieselguhraufschlämmung bei stark verlangsamter Filtration verringert wurde.

Versuche mit Kobaltsalz.

Kobaltxanthogenat ist von Hlasiwetz[1] dargestellt und charakterisiert, außerdem von Phipson[2] noch weiterhin charakterisiert worden.

Als Analysenmaterial diente eine Kobaltsulfatlösung (Präparat von Kahlbaum); 10 ccm = 0,08 g Co laut Bestimmung als $CoSO_4$;

als Fällungsmittel diente nicht umkristallisiertes Kaliumxanthogenat in ca. 4%iger Lösung.

[1] Annal. d. Ch. 122, 87 ff.

[2] Jahresb. d. Fortschr. d. Ch. 1877, 675 (Compt. rend. 84, 1459)

Versuche:

1) 40 ccm Kaliumxanthogenatlösung (= 97,20 ccm $^n/_{10}$-J) + 20 ccm Wasser + 10 ccm Kobaltsulfatlösung (= 0,08 g Co) + 30 ccm Wasser.

2) 40 ccm Kaliumxanthogenatlösung (= 98,50 ccm $^n/_{10}$-J) + ca. $^1/_2$ g Calciumkarbonatpulver + 10 ccm Kobaltsulfatlösung (= 0,08 g Co) + 50 ccm Wasser.

3) 40 ccm Kaliumxanthogenatlösung (= 97,38 ccm $^n/_{10}$-J) + ca. $^1/_2$ g Calciumcarbonatpulver + 25 ccm Wasser + 10 ccm Kobaltsulfatlösung (= 0,08 g Co) + 25 ccm Wasser.

Unter schematischer Zugrundelegung der Umsetzungsgleichung:

$2\,CS(OC_2H_5)SK + CoSO_4 = K_2SO_4 + [CS(OC_2H_5)S]_2Co$

ist 1 Kobalt = 2 Kaliumxanthogenat = 2 Jod; 0,00285 g Co = 1 ccm $^n/_{10}$-J.

Es wurde titriert:	Die angew. 10 ccm $CoSO_4$-Lösung = 0,08 g Co verbrauchten:	Nebensteh. Jodwert entspricht einem Metallwert in %:
1. nach ca. 3 Stdn.,	29,60 ccm $^n/_{10}$-J,	109,1 % Co.
2. „ „ 2 „	28,34 „ „	104,5 „ „
3. „ „ 2 „	28,20 „ „	103,9 „ „

Die späte Titration ist durch sehr schlechte Filtrierbarkeit des Niederschlags bedingt, die durch Zusatz von Calciumcarbonatpulver etwas verbessert wurde. Unter oftmaligem Umgießen waren schließlich leidlich klare Filtrate mit dunklem Farbenton erhältlich. Der schwarze Kobaltxanthogenatniederschlag bestand vorwiegend (neben Kristallklumpen) aus colloidaler Suspension. Im Filtrate war nur noch ein geringer Kobaltgehalt festzustellen.

Versuche mit Palladosalz.

Als Analysenmaterial diente eine Lösung von lufttrockenem Palladochloridchlorkalium $PdCl_2 \cdot 2\,KCl$ (Merck); 10 ccm = 0,0669 g Pd (stöchiometrisch berechnet);

als Fällungsmittel diente nicht umkristallisiertes Kaliumxanthogenat in ca. 2 1/2 %iger Lösung.

Versuche:

je 50 ccm Kaliumxanthogenatlösung (= 83,53 ccm $^n/_{10}$-J) + 40 ccm Wasser + 10 ccm Palladochloridchlorkalium $PdCl_4K_2$ (= 0,0669 g Pd).

Unter der Voraussetzung einer Umsetzungsgleichung:

$$2\,CS(OC_2H_5)SK + PdCl_2 \cdot 2\,KCl = 4\,KCl + [CS(OC_2H_5)S]_2Pd$$

ist 1 Palladium = 2 Kaliumxanthogenat = 2 Jod; 0,005325 g Pd = 1 ccm $^n/_{10}$-J.

Es wurde titriert:	Die angew. 10 ccm $PdCl_4K_2$-Lösung = 0,0669 g Pd verbraucht.:	Nebensteh. Jodwert entspricht einem Metallwert in %:
1. nach ca. 1/2 Std.,	12,53 ccm $^n/_{10}$-J,	99,7 % Pd.
2. „ „ 1 „	12,59 „ „	100,2 „ „
3. „ „ 5/4 „	12,65 „ „	100,7 „ „

Der Niederschlag fällt bald, ist dunkelgelb, voluminös und gut filtrierbar; die klaren Filtrate sind kaum palladiumhaltig.

Anhangsweise sei hier angeführt, daß mit Lösung von Platinochloridchlorkalium $PtCl_2 \cdot 2\,KCl$ ausgeführte Versuche auch Fällungen ergaben; die anfängliche Trübung geht bald in einen amorphen Niederschlag über, der, zuerst hellgelb, rasch rotgelb wird. Die Reaktion verlief nie ganz quantitativ; die Filtrate sind noch platinhaltig. Die Versuche sind nicht angeführt, weil sie mit zu wenig Material ausgeführt wurden.

Versuche mit einer Platini- und Iridisalzlösung ergaben Trübung und schließlich Ablagerung von mikroskopisch deutlich unterscheidbaren, gelben Öltropfen, allem Anschein freier Xanthogensäure. Die Filtrate bleiben metallhaltig; bei den Versuchen mit Iridisalzlösung wurden nach Stunden schwarze Flocken vielleicht von durch Reduktion gebildetem Iridium sichtbar.

Bestimmung von Kupfer und Nickel in einem Lösungsgemisch von Kupfer- und Nickelsulfat.

Als Analysenmaterial diente ein Gemisch gleicher Volumteile einer Kupfersulfat- und einer Nickelsulfatlösung; 10 ccm der ersteren = 0,07385 g Kupfer (nach de Haën bestimmt; vgl. weiter unten), 10 ccm der letzteren = 0,079854 g Nickel (Bestimmung des Titers der Nickelsulfatlösung vgl. Bestimmung von Nickel S. 36).

Versuche:

zwecks Ermittelung der Einzelkomponenten wurde in je einer gemessenen Probe der Kupfer-Nickellösung einmal das Kupfer Cu nach de Haën und außerdem die Summe Cu + Ni mit Kaliumxanthogenat bestimmt; letzteres war nicht umkristallisiert und in ca. $3^1/_2$ %iger Lösung. Aus der Differenz war alsdann Ni berechenbar.

I. Bestimmung von Kupfer nach de Haën.

20 ccm Kupfer-Nickellösung + 3—5 g Jodkalium + einige ccm Wasser; das ausgeschiedene Jod (nach wenigen Minuten mit $^n/_{10}$-Thiosulfatlösung titriert) = 11,63 ccm $^n/_{10}$-Thiosulfat = 11,63 ccm $^n/_{10}$-J; entsprechend der Umsetzungsgleichung $CuSO_4 + 2\,KJ = K_2SO_4 + CuJ + J$ ist 1 Kupfer = 1 Jod, und 0,00635 g Cu = 1 ccm $^n/_{10}$-J; 11,63 ccm $^n/_{10}$-J entsprechen demnach 11,63 × 0,00635 g Cu = 0,0738505 g Cu = 100% Cu.

II. Summenbestimmung von Kupfer und Nickel mit Kaliumxanthogenat.

1) 40 ccm Kaliumxanthogenatlösung (= 84,10 ccm $^n/_{10}$-J) + 25 ccm Wasser + 20 ccm Kupfer-Nickellösung + 15 ccm Wasser.
2) 40 ccm Kaliumxanthogenatlösung (= 84,10 ccm $^n/_{10}$-J) + 25 ccm Wasser + 5 ccm Guhr + 20 ccm Kupfer-Nickellösung + 10 ccm Wasser.

Nach tüchtigem Schütteln erscheint der braune Nickelxanthogenat-Niederschlag oben, unten die gelbe Cuproxanthogenatsuspension; bezüglich der Filtration gilt ähnliches wie beim Nickel S. 37.

Aus der Umsetzung von Kaliumxanthogenat einerseits mit Kupfersulfat und anderseits mit Nickelsulfat ergibt sich: 1 Kupfer = 2 Kaliumxanthogenat = 2 Jod; 0,003172 g Cu = 1 ccm $^n/_{10}$-J; und 1 Nickel = 2 Kaliumxanthogenat = 2 Jod; 0,002935 g Ni = 1 ccm $^n/_{10}$-J;

die Summe Cu + Ni in den angewandten je 20 ccm der Kupfer-Nickel-Mischung verbrauchte:

bei 1) 50,24 ccm $^n/_{10}$-J;
„ 2) 50,30 „ „

kombiniert man mit diesen Werten den Jodwert des nach der Jodkaliummethode in 20 ccm des Gemisches ermittelten Kupfers — in äquivalenter Weise laut der Beziehung: 1 Cu_{JK} : 1 Cu_{Xt} = 1 J : 2 J = 11,63 ccm $^n/_{10}$-J : 2 × 11,63 ccm $^n/_{10}$-J — so ergeben sich die Jodwerte für Ni:

bei 1) 50,24 — 23,26 = 26,98 ccm $^n/_{10}$-J;
„ 2) 50,30 — 23,26 = 27,04 „ „ bezw.

bei 1) 26,98 × 0,002935 = 0,0791863 g Ni = 99,2 %;
„ 2) 27,04 × 0,002935 = 0,0793624 g Ni = 99,4 %.

Zusammenfassung.[1]

In Ergänzung der Schlußbemerkung von S. 12 sei noch nachstehendes beigefügt. Nahezu quantitativ fallen mit Kaliumxanthogenat Gold, Thallium, Palladium, und als quantitativ fällbar — mit einer gewissen Einschränkung — können bezeichnet werden Kupfer[2], Silber, Cadmium, Quecksilber, Blei, Nickel. Unter Umständen hat die Xanthogenatfällungsmethode in Kombination mit noch anderen analytischen Methoden — auch mit für die Bestimmung von zwei oder mehreren Metallen in einer Lösung ein gewisses Interesse. In einem Einzelfall ist dies an einer Kupfer-Nickelsalzlösung dargetan.

Die Verwendung von Äthylkalium-Xanthogenat als analytisches Fällungsmittel ist dadurch eingeschränkt, daß es eine wenig haltbare[3] Fällungsflüssigkeit ist, und daß es vollkommene[4] Neutralität der Metallsalzlösungen erfordert.

---

[1] Übersicht über die ältere einschlägige Literatur siehe Beilstein unter Äthyl-Xanthogensäure, über die neuere die nachfolgenden Fußnoten.

[2] Schiedt, Dissert. Freiburg i. B. 1902 S. 52 ff.; Berl. Ber. 35, 4157 ff. (1902) und Krauß, Dissert. Freiburg i. B. 1903 S. 31 ff. sowie Rupp, Jodometr. Studien 1903 S. 30 ff.; vgl. auch Berl. Ber. 35, 2184 ff. (1902).

[3] Vgl. Annal. d. Ch. 190, 211 ff. (1878); Krauß, Dissert. Freiburg i. B. 1903 S. 35.

[4] Vgl. diese Arbeit S. 10 ff. u. S. 13 ff.

Die vorliegende Arbeit wurde in der philosophischen Abteilung des chemischen Universitätslaboratoriums zu Freiburg i. B. auf Anregung des Herrn Professors Dr. Erwin Rupp ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle Herrn Professor Rupp sowie dem Leiter des chemischen Instituts, Herrn Professor Gattermann, für ihre Unterstützung meinen ergebensten Dank auszusprechen.